



TITLE:

新規な結合様式を持つ高周期典型 元素化合物の性質解明

AUTHOR(S):

鈴木, 裕子

CITATION:

鈴木, 裕子. 新規な結合様式を持つ高周期典型元素化合物の性質解明. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書
2016, 2015: 29-29

ISSUE DATE:

2016-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/214387>

RIGHT:

新規な結合様式を持つ高周期典型元素化合物の性質解明

Theoretical Studies on the Properties of Novel Main Group Element Compounds

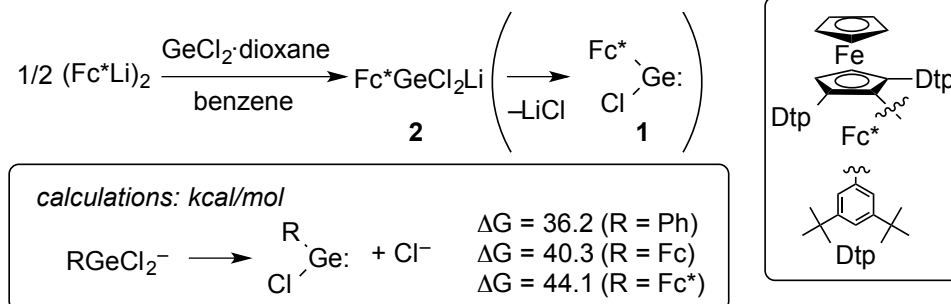
京都大学化学研究所 物質創製化学研究系有機元素化学研究領域 鈴木 裕子

研究成果概要

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムにおいて、Gaussian 09 プログラムによる量子化学計算により、高周期14族元素であるゲルマニウムの二価化学種(ゲルミレン)の性質を明らかにした。

一般にゲルマニウム二価化学種、ゲルミレンはs性の高い孤立電子対と被占有の4p軌道を有し、特に4p被占有軌道の高い求電子性に由来した高い反応性を示す。ゲルミレンを安定な化合物として合成・単離するためには、自己多量化を防ぐ立体保護基の導入が必要不可欠である。今回我々は、修飾可能なゲルミレンとしてクロロゲルミレンを目的化合物とし、また被占有4p軌道の安定化と立体保護を目的としてかさ高いフェロセニル基の導入を検討した。すなわち、かさ高いフェロセニルクロロゲルミレン(**1**)の合成・単離を目的として検討を行った。Fc*Li と GeCl₂·dioxane の反応により LiCl の脱離を伴い Fc*GeCl の発生を検討したが、Fc*GeCl₂Li(**2**) から LiCl の脱離が比較的遅いことが分かった。そこで、**2** から LiCl の脱離の遅さはフェロセニル基に由来する可能性を考え、Ph, Fc, Fc*の各置換基を有する RGeCl₂⁻における Ge-Cl 結合エネルギーを算出した。計算には Gaussian 09 プログラムを用い、計算レベルは、M06-2x/6-311+G(2d)<Fe,Ge>/6-31+G(d,p)<others>//M06-2x/6-311+G(2d)<Fe,Ge>/6-31G(d,p)<others>を用いた。

上記量子化学計算の結果、R = Ph の系では 36.2 kcal/mol の結合解離エネルギーが必要であるのに対し、R = Fc の系では 40.3 kcal/mol、R = Fc*の系では 44.1 kcal/mol であることが分かった。すなわち、**2** からの LiCl 脱離が遅いのはフェロセニル基の効果と、Fc*基に存在するかさ高い 3,5-di-*t*-butylphenyl 基の立体効果の両方に由来することが分かった。



発表論文(謝辞あり): 特になし

発表論文(謝辞なし): 特になし